

(19) European Patent Office

(11) Publication number: 0 353 452
A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 89111560.2

(51) Int. Cl.⁴: A61K 7/13

(22) Filing date: 24.06.89

The description of the invention has been amended (Guidelines for examination at the EPO, A-III, 7.3).

(30) Priority: 02.07.88 DE 3822449

(43) Date of publication of the application:
07.02.90 Official Gazette 90/06

(84) Designated Contracting States:
ES GR

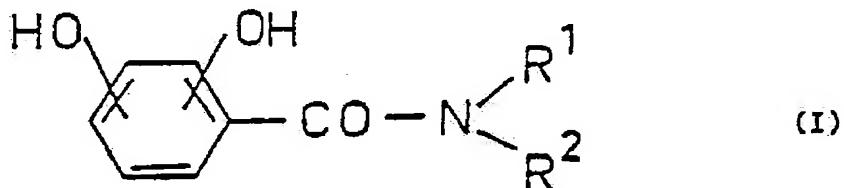
(71) Applicant: Henkel
Kommanditgesellschaft auf Aktien

Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

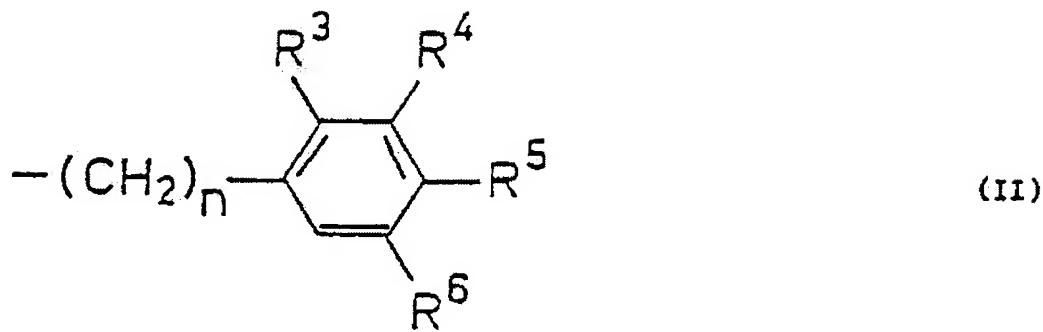
(72) Inventor: Konrad, Günther, Dr.
Feuerbachweg 12
D-4010 Hilden (DE)
Inventor: Lieske, Edgar
Hunsrückenstrasse 40
D-4000 Düsseldorf (DE)
Inventor: Möller, Hinrich, Dr.
Schumannstrasse 11
D-4019 Monheim (DE)

(54) Oxidation hair colouring agents

5 (57) Hair colouring agents containing oxidation colorant intermediate products with usual developer components in a cosmetic support which contain as coupler components dihydroxybenzamides of the general formula I



10 in which R¹ and R² independent of one another represent hydrogen or alkyl groups with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl groups [sic], each with 2 – 4 carbon atoms, pyridyl groups or groups of the formula (II)



5 wherein n is 0 – 4 and R³ – R⁶ stand for hydrogen or hydroxyl groups, alkyl or alkoxy groups with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl groups, each with 2 – 4 carbon atoms, for NR⁷R⁸ groups, with R⁷ and R⁸ for hydrogen, or alkyl groups with 1 – 4 carbon atoms, hydroxylalkyl or aminoalkyl groups, each with 2 – 4 carbon atoms, or for the carboxyl groups, wherein at least two of the radicals R³ – R⁶ are hydrogen atoms and no more than one radical is a carboxyl group, are marked by a high light and cold wave fastness of the hair 10 colorants formed and the improved levelling thereof, i.e. the very uniform distribution thereof on the hair from the hairline to the end of the hair.

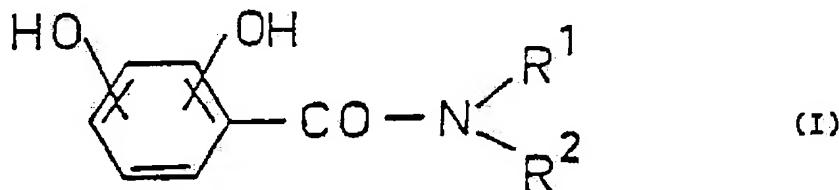
Oxidation hair colorants with new couplers

The object of the invention are hair colouring agents based on oxidation colorants. Such hair colouring agents contain oxidation colorant intermediate products in a cosmetic support. Developer substances and coupler substances which under the influence of oxidising agents or of atmospheric oxygen form colorants are used as oxidation colorant intermediate products. Creams, emulsions, gels, shampoos, foam aerosols or other preparations which are suitable for application to the hair serve as cosmetic supports for the oxidation colorant intermediate products.

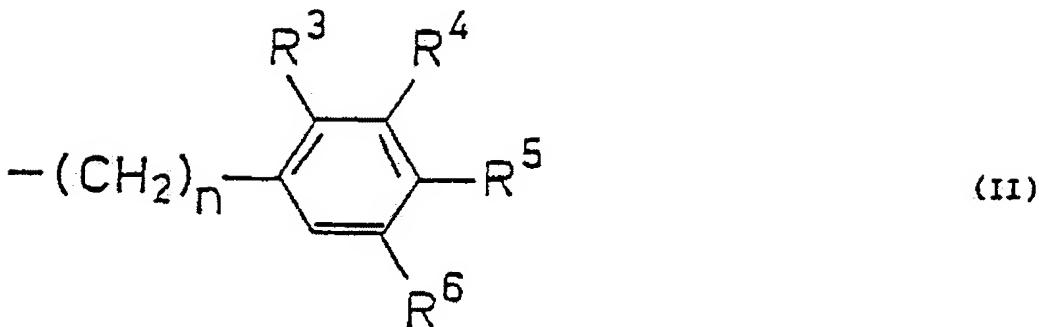
5 The so-called oxidation colourings which are produced by oxidative coupling of one or several developer components with one another or with one or several coupler components, play a preferred role for colouring hair due to their intensive colourings and good fastness properties. Usually 10 primary aromatic amines with a further free or substituted hydroxy or amino group situated in para or ortho position, furthermore diaminopyridine derivatives, heterocyclic hydrazone derivatives, 4-aminopyrazolone derivatives and tetraaminopyrimidines are used as developer substances. m-Phenylenediamine derivatives, naphthols, resorcinol derivatives and 15 pyrazolones are used as coupler substances.

20 Good oxidation hair colorant intermediate products must primarily fulfil the following requirements: They must form the desired colour shades in sufficient intensity during oxidative coupling. They must furthermore possess a good absorptive capacity on human hair without colouring the scalp too 25 strongly. The colourings produced in this way must exhibit a high stability to abrasion, heat, light and the chemicals used in perming the hair. Finally the oxidation hair colorant intermediate products should be toxicologically and dermatologically harmless.

30 It was then found that hair colouring agents containing oxidation colorant intermediate products with usual developer components in a cosmetic support which contain as coupler components dihydroxybenzamides of the general formula (I)



35 in which R¹ and R² independent of one another represent hydrogen or alkyl groups with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl groups, each with 2 – 4 carbon atoms, pyridyl groups or groups of the formula (II)



wherein n is = 0 – 4 and R³ – R⁶ stand for hydrogen or hydroxyl groups, alkyl or alkoxy groups with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl groups, each with 2 – 4 carbon atoms, for NR⁷R⁸ groups, with R⁷ and R⁸ for hydrogen, or alkyl with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl, each with 2 – 4 carbon atoms, or for the carboxyl group, wherein at least two of the radicals R³ – R⁶ are hydrogen atoms and no more than one radical is a carboxyl group, satisfy these requirements to a high degree. In particular the hair

5 each with 2 – 4 carbon atoms, for NR⁷R⁸ groups, with R⁷ and R⁸ for hydrogen, or alkyl with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl, each with 2 – 4 carbon atoms, or for the carboxyl group, wherein at least two of the radicals R³ – R⁶ are hydrogen atoms and no more than one radical is a carboxyl group, satisfy these requirements to a high degree. In particular the hair

10 colorants formed are marked by a high light and cold wave fastness and by an improved levelling, i.e. a very uniform distribution on the hair from hairline to the end of the hair.

The coupler components according to the invention are already described in the literature, for example in German Offenlegungsschrift 27 10 653, German Auslegeschrift 10 64 074, European Patent Application 161 655, British Patent Specification 872 683, French Patent Specification 1 571 198 and Belgian Patent Specification 813 815. They can be produced in principle by reacting dihydroxybenzoic acid in the form of the acid chloride in which the hydroxy groups are acetylated, with the corresponding amines. A corresponding work specification can be found for example in German Auslegeschrift 10 64 074.

Of the dihydroxybenzamides described by formula (I), the 2,4-dihydroxybenzamides are preferred.

It is furthermore preferred using such dihydroxybenzamides of the general structure (I) in which R¹ stands for a hydrogen atom. In the framework of these named substances, it is in turn preferred using those compounds in which R² stands for hydrogen, a methyl group, a pyridyl group or a group of the formula (II), wherein R³ – R⁶ stand for hydrogen, methoxy groups, amino groups, N,N-dimethylamino groups or the carboxyl group, wherein at least two of the groups R³ – R⁶ are hydrogen atoms and no more than one group is a carboxyl group.

The dihydroxybenzamides are used in the hair colouring agents according to the invention preferably in free form; the corresponding salts can however also be used if acid or basic groups are contained. The compounds with a –COOH- group can for instance be used in the form of the alkali or ammonium salts, compounds with amine groups for example also in the form of the hydrochlorides.

Particularly suitable coupling components are N-phenyl-2,4-dihydroxybenzamide, N-(2'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(3'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(4'-methoxyphenyl)-2,4-

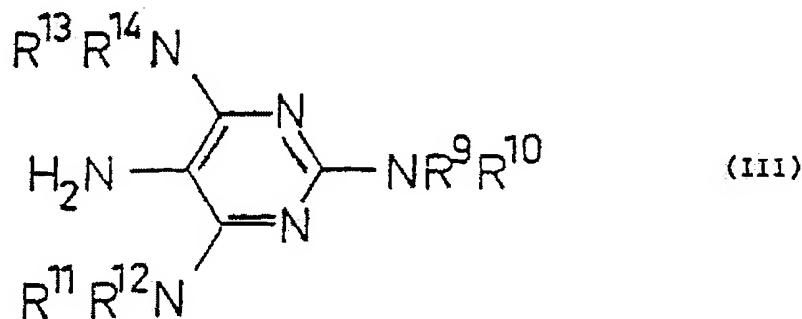
dihydroxybenzamide, N-(4'-carboxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(2'-pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(3'-pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(2',5'-dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(3',5'-dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(2'-methoxy-5'-amino-phenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(4'-N,N-dimethylamino)phenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-(4'-hydroxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide, N-methyl-2,4-dihydroxybenzamide, N-benzyl-2,4-dihydroxybenzamide and the unsubstituted 2,4-dihydroxybenzamide.

The hair colouring agents according to the invention can, apart from the dihydroxybenzamides of the general formula (I), also contain other known coupler substances which are necessary to modify the colour shades and to produce natural tints. Such usual coupler compounds are e.g. other m-phenylenediamines, e.g. 2,4-diaminophenyl-2-hydroxyethyl ethers, or N-(2,4-dihydroxybenzylidene)-amino compounds, phenols, resorcinols, m-aminophenols, naphthols or pyrazolones.

Optionally direct colorants can also be used in addition to further modify the colour shades. Such direct colorants are e.g. nitrophenylenediamines, nitroaminophenols, anthraquinone colorants or indophenols.

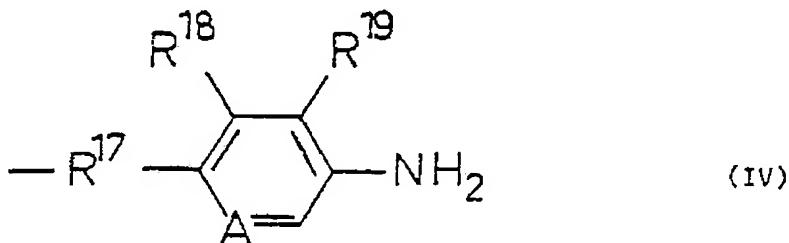
In the hair colouring agents according to the invention, e.g. aromatic amines with one or several other NH₂ groups, NHR groups or NR₂ groups, wherein R is an alkyl group with 1 – 4 C atoms or a hydroxyalkyl group or an aminoalkyl group with 2 – 4 C atoms, amino phenols, aminophenol ethers and/or diaminopyridine derivatives can be used as developer substances. Such developer substances are e.g. p-phenylenediamine, p-toluylenediamine, N-methyl-p-phenylenediamine, N,N-dimethyl-p-phenylenediamine, N-hydroxyethyl-p-phenylenediamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)p-phenylenediamine, N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)p-phenylenediamine, N,N-diethyl-2-methyl-p-phenylenediamine, 2-chloro-p-phenylenediamine, 2,6-dichloro-p-phenylenediamine, 2-chloro-6-methyl-p-phenylenediamine, 2-methoxy-p-phenylenediamine, 2,5-diaminoanisole, 6-methoxy-3-methyl-p-phenylenediamine, N-(2-methoxyethyl)-p-phenylenediamine, N-(2-hydroxypropyl)-p-phenylenediamine, N-butyl-N-sulphobutyl-p-phenylene diamine, N-(p-aminophenyl)-N,N'-bis-(β-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane or the salts thereof with inorganic or organic acids.

Particularly suitable developer substances for the coupler components according to the invention are 2,4,5,6-tetraaminopyrimidines of the general formula (III),



in which $R^9 - R^{14}$ can mean hydrogen, an alkyl radical with 1 – 4 carbon atoms, the radical $-(CH_2)_m-X$ in which $m = 1 - 4$ and X a hydroxyl group, a halogen atom, a $-NR^{15}R^{16}$ group, wherein R^{15} and R^{16} can mean hydrogen or alkyl radicals with 1 – 4 carbon atoms, or an optionally substituted aryl radical, or on condition that $R^{11} - R^{14}$ are hydrogen atoms, $-NR^9R^{10}$ stands for a group (IV)

5 alkyl radicals with 1 – 4 carbon atoms, or an optionally substituted aryl radical, or on condition that $R^{11} - R^{14}$ are hydrogen atoms, $-NR^9R^{10}$ stands for a group (IV)



10 in which R^{17} is a group $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}-$, wherein $p = 2 - 4$, a group $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-$ or a group



15 R^{18} and R^{19} independent of one another are hydrogen, chlorine or a group $-\text{OR}^{20}$, wherein R^{20} is an alkyl group with 1 to 4 C atoms and A is a CH group or a nitrogen atom, or R^9 and R^{10} and/or R^{11} and R^{12} and/or R^{13} and R^{14} can form with the relevant nitrogen atom a heterocyclic, 5- or 6-member ring with one or two nitrogen atoms or a nitrogen and an oxygen atom, and the salts thereof with inorganic or organic acids.

20 Suitable substances from this compound class are e.g. 4,5-diamino-2,6-bis-methylaminopyrimidine, 2,5-diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidine, 2,4,5-triamino-6-anilino-pyrimidine, 2,4,5-triamino-6-morpholino-pyrimidine and 2,4,5-triamino-6-(2-hydroxyethyl)-aminopyrimidine.

25 Quite particularly suitable as developer component is the unsubstituted 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine.

30 It is not necessary for the compounds of formula (I) according to the invention and the oxidation colorant intermediate products otherwise present in the hair colouring agents or direct colorants to be uniform chemical compounds. Rather these can also be mixtures of the coupler or developer substances to be used according to the invention.

35 Compounds of the formula (I) and the optionally additionally present known coupler substances are applied to the hair colouring agents according to the invention in general in approximately molar quantities based on the developer substances used. If the molar charge has also proved suitable, then a certain excess of individual oxidation colorant intermediate products is not unfavourable, so that developer substances and coupler substances can be contained in a molar ratio of 1: 0.5 to 1: 2.

40 The oxidative development of the colouring can in principle take place with atmospheric oxygen. A chemical oxidant however is preferably used particularly when in addition to the colouring a brightening effect on the hair is

desired. In particular hydrogen peroxide or the addition products thereof to urea, melamine or sodium borate and mixtures of hydrogen peroxide addition products of this type with potassium peroxide disulphate are considered as oxidising agents.

5 The oxidation colorant intermediate products are incorporated into a suitable cosmetic support to produce the hair colouring agents according to the invention. Such supports are e.g. creams, emulsions, gels or even foaming solutions containing surfactants, e.g. shampoos or other preparations which are suitable for application to the hair. Usual constituents of such 10 cosmetic preparations are e.g. wetting and emulsifying agents such as anionic, nonionic or ampholytic surfactants, e.g. fatty alcohol sulphates, alkane sulphonates, alpha-olefin sulphonates, fatty alcohol polyglycoether sulphates, ethylene oxide addition products to fatty alcohols, fatty acids and alkyl phenols, sorbitan fatty acid esters and fatty acid partial glycerides, fatty 15 acid alkanolamides and thickening agents such as e.g. methyl or hydroxyethyl cellulose, starch, fatty alcohols, paraffin oils, fatty acids, furthermore perfume oils and hair-care additives such as e.g. water-soluble cationic polymers, protein derivatives, pantothenic acid and cholesterol.

20 The constituents of the cosmetic supports are used for the production of the hair colouring agents according to the invention in quantities usual for these purposes, e.g. emulsifying agents are used in concentrations of 0.5 – 30 %w/w and thickening agents in concentrations of 0.1 – 25 %w/w of the total colouring agent. The oxidation colorant intermediate products are mixed into the support in quantities of 0.2 – 5 %w/w, preferably 1 – 3 %w/w, of the total 25 colouring agent. The content of dihydroxybenzamides of the formula (I) can be approximately 0.05 – 10 millimoles per 100 g of the hair colouring agent in the hair colouring agents according to the invention.

20 Application of the hair colouring agents according to the invention can take place independent of the type of cosmetic preparation, e.g. as cream, gel 30 or shampoo, in a weakly acid, neutral or alkaline medium. Application of the hair colouring agent in a pH range of 6 – 10 is preferred. The application temperatures can be in a range between 15°C and 40°C. After an exposure time of approx. 30 minutes, the hair colouring agent is removed by rinsing out 35 from the hair to be coloured. The hair is then rewashed with a mild shampoo and dried. Rewashing with a shampoo is not applicable if a support with a high surfactant content, e.g. a colorant shampoo, has been used.

The following examples should illustrate the object of the invention in greater detail without however limiting it thereto.

40 **Examples**

I. Production of dihydroxybenzamides of formula I

45 Diacetoxymethyl chloride which was subsequently reacted with the corresponding amine, was produced from diacetoxymethyl chloride by reaction with phosphorus pentachloride. The desired dihydroxybenzamide is ultimately obtained by saponification with sodium hydroxide solution. Table 1 shows some of the products produced using this process.

Table I

Dihydroxybenzamide according to formula I

Amine used	Dihydroxybenzamide according to formula I	Melting point (°C)
Aniline	N-phenyl-2,4-dihydroxybenzamide · 0.5 H ₂ O	142
2-Methoxyaniline	N-(2'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · 2 H ₂ O	60 - 65
3-Methoxyaniline	N-(3'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · H ₂ O	115 - 120
4-Methoxyaniline	N-(4'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	209 - 210
4-Aminobenzoic acid	N-(4'-carboxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · 0.5 H ₂ O	> 250
2-Aminopyridine	N-(2'-pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamide · 1.5 H ₂ O	210 - 230
3-Aminopyridine	N-(3'-pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamide · 0.5 H ₂ O	> 250
2,5-Dimethoxyaniline	N-(2',5'-dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · 2 H ₂ O	135 - 136
3,5-Dimethoxyaniline	N-(3',5'-dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · 2.5 H ₂ O	165 - 166
2-Methoxy-5-aminoaniline	N-(2'-methoxy-5'amino-phenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · H ₂ O	230 - 235 (Z)
4-N,N-dimethylaminoaniline	N-(4'-(N,N,-dimethylamino)phenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · 3 H ₂ O	252 (Z)
4-Aminophenol	N-(4'-hydroxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide · H ₂ O	228 - 230 (Z)
Methylamine	N-methyl-2,4-dihydroxybenzamide	188 - 190
Benzylamine	N-benzyl-2,4-dihydroxybenzamide · 0.5 H ₂ O	84 - 85

Table 1 contd.

Amine used	Dihydroxybenzamide according to formula I	Melting point (°C)
Aniline	N-phenyl-3,5-dihydroxybenzamide	112 - 114
Aniline	N-phenyl-2,5-dihydroxybenzamide · 0.5 H ₂ O	190 - 192
Aniline	N-phenyl-2,6-dihydroxybenzamide	200 - 205
Ammonia	2,4-dihydroxybenzamide · 0.5 H ₂ O	220 (Z)
N-Methylaniline	N-methyl-N-phenyl-2,4-dihydroxybenzamide · H ₂ O	140 - 143
N-Methyl-4-methoxyaniline	N-methyl-N-(4'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	148 - 150
3-Aminophenol	N-(3'-hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamide · 0.5 H ₂ O	230 - 236 (Z)
4-Aminophenol	N-(4'-hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamide	230 - 235 (Z)

II. Application tests

Hair colouring agents according to the invention were produced in the form of a hair colorant cream emulsion of the following composition:

Fatty alcohol C ₁₂ – C ₁₄	10.0 g
Fatty alcohol C ₁₂ – C ₁₄ + ethylene oxide sulphate, Na salt, 28%	25.0 g
Water	60.0 g
2,4,5,6-tetraaminopyrimidine	7.5 mMol
Coupler component	7.5 mMol
Na ₂ SO ₃ (inhibitor)	1.0 g
Concentrated ammonia solution	up to pH = 9.5
Water	ad 100 g

The constituents were mixed together in order. After addition of the oxidation colouring agent intermediate products and the inhibitor, the pH of the emulsion was at first set at 9.5 with concentrated ammonia solution, then made up to 100 g with water.

The oxidative development of the colouring was carried out with 3% hydrogen peroxide solution as oxidising agent. 100 g of the emulsion were added to 50 g hydrogen peroxide solution (3%) and mixed.

The colouring cream was standardised on approx. 5 cm long strands, applied to 90% greyed but not specially pre-treated human hair and left there for 30 minutes at 27°C. When the colouring process was complete, the hair was rinsed, washed out with a usual shampoo and then dried. The colour shades of the coloured strands of hair obtained with the named oxidation colouring agent intermediate products are shown in Table 2.

Table 2

Coupler component	Colour shade
N-phenyl-2,4-dihydroxybenzamide	Purplish brown
N-(2'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Purplish blue
N-(3'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Dark ruby
N-(4'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Bluish purple
N-(4'-carboxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Reddish brown
N-(2'-pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Reddish brown
N-(3'-pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Reddish brown
N-(2',5'-dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Bluish purple
N-(3',5'-dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Bluish purple
N-(2'-methoxy-5'-amino-phenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Blackish purple
N-(4'-(N,N-dimethylamino)phenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Purple
N-(4'-hydroxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Bluish purple
N-methyl-2,4-dihydroxybenzamide	Red
N-benzyl-2,4-dihydroxybenzamide	Purplish brown
2,4-dihydroxybenzamide	Orange-brown

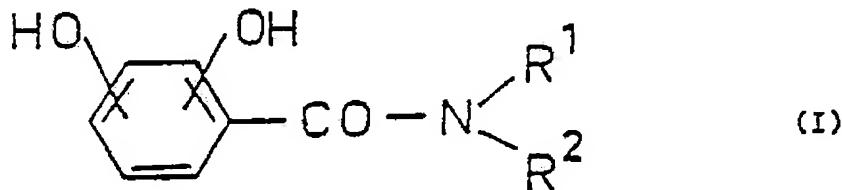
Table 2 contd.

Coupler component	
N-methyl-N-phenyl-2,4-dihydroxybenzamide	Greyish purple
N-methyl-N-(4'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamide	Greyish red
N-phenyl-3,5-dihydroxybenzamide	Purplish brown
N-phenyl-2,5-dihydroxybenzamide	Purplish brown
N-phenyl-2,6-dihydroxybenzamide	Brown *
N-(3'-hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamide	Brown
N-(4'-hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamide	Brown

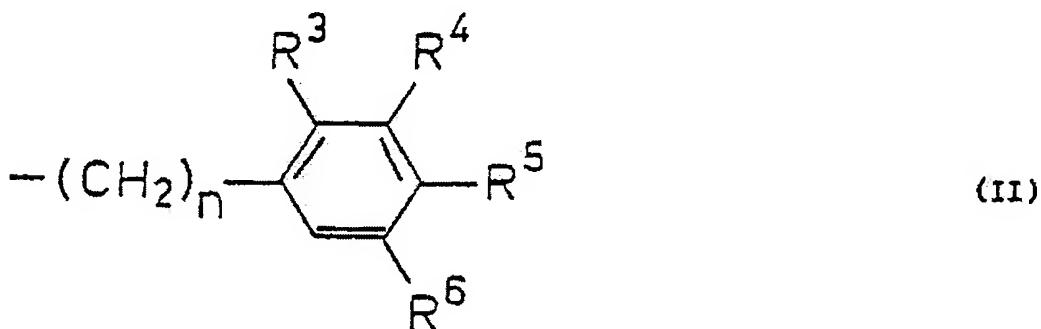
* = with p-toluylenediamine as developer component

Claims

1. Hair colouring agents containing oxidation colorant intermediate products with usual developer components in a cosmetic support, characterised in that they contain as coupler components dihydroxybenzamides of the general formula (I)



in which R¹ and R² independent of one another represent hydrogen or alkyl group with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl groups [*sic*], each with 2 – 4 carbon atoms, pyridyl groups or groups of the formula (II)

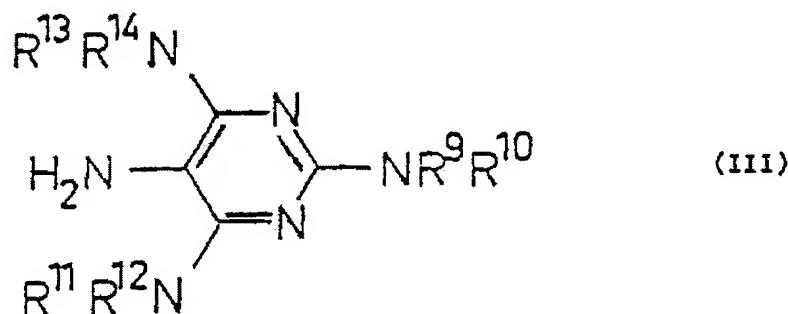


wherein n is = 0 – 4 and R³ – R⁶ stand for hydrogen or hydroxyl groups, alkyl or alkoxy groups with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl groups, each with 2 – 4 carbon atoms, for NR⁷R⁸ groups, with R⁷ and R⁸ for hydrogen, or alkyl groups with 1 – 4 carbon atoms, hydroxyalkyl or aminoalkyl groups, each with 2 – 4 carbon atoms, or for the carboxyl group, wherein at least two of the radicals R³ – R⁶ are hydrogen atoms and no more than one radical is a carboxyl group.

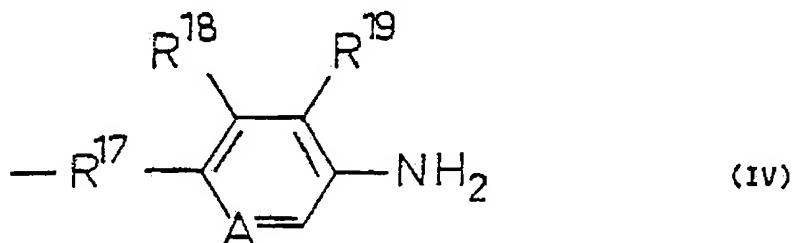
2. Hair colouring agents according to claim 1, characterised in that they contain as coupler components dihydroxybenzamides corresponding to the general formula (I) in which the hydroxyl groups stand in positions 2 and 4.

3. Hair colouring agents according to claim 1 or 2, characterised in that they contain as coupler components dihydroxybenzamides of the general formula (i) in which R¹ represent hydrogen and R² hydrogen, a methyl group, a pyridyl group or a phenyl group of the formula (II), wherein R³ – R⁶ stand for hydrogen or methoxy groups, amino groups, N,N-dimethylamino groups or the carboxyl group on condition that at least two of these groups R³ – R⁶ are hydrogen atoms and the molecule contains maximum one carboxyl group.

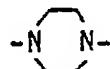
4. Hair colouring agents according to one of claims 1 to 3, characterised in that they contain as developer components 2,4,5,6-tetraaminopyrimidines of the general formula (III)



in which $\text{R}^9 - \text{R}^{14}$ represents hydrogen, an alkyl radical with 1 – 4 carbon atoms, the radical $-(\text{CH}_2)_m-\text{X}$, in which $m = 1 - 4$ and X a hydroxyl group, a halogen atom, a $-\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ group, wherein R^{15} and R^{16} can mean hydrogen or alkyl radical with 1 – 4 carbon atoms, or on condition that $\text{R}^{11} - \text{R}^{14}$ are hydrogen atoms, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ stands for a group (IV)



in which R^{17} is a group $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}-$, wherein $p = 2 - 4$, a group $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-$ or a group



R^{18} and R^{19} independent of one another are hydrogen, chlorine or a group $-\text{OR}^{20}$, wherein R^{20} is an alkyl group with 1 to 4 C atoms and A is a CH group or a nitrogen atom, or R^9 and R^{10} and/or R^{11} and R^{12} and/or R^{13} and R^{14} can form with the relevant nitrogen atom a heterocyclic 5- or 6-member ring with one or two nitrogen atoms or a nitrogen and an oxygen atom, and/or the salts thereof with inorganic or organic acids.

5. Hair colouring agents according to one of claims 1 to 4, characterised in that they contain as developer component 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine.

6. Hair colouring agents according to one of claims 1 to 5, characterised in that they contain 0.2 – 5 %w/w, in particular 1 – 3 %w/w, of oxidation colorant intermediate products.



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 89111560.2

⑮ Int. Cl. 4: A61K 7/13

⑭ Anmeldetag: 24.06.89

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

⑯ Priorität: 02.07.88 DE 3822449

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.90 Patentblatt 90/06

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

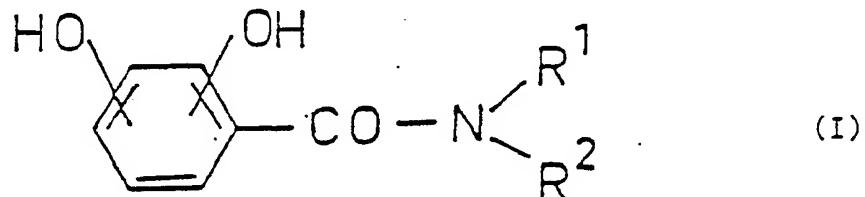
⑳ Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien

Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

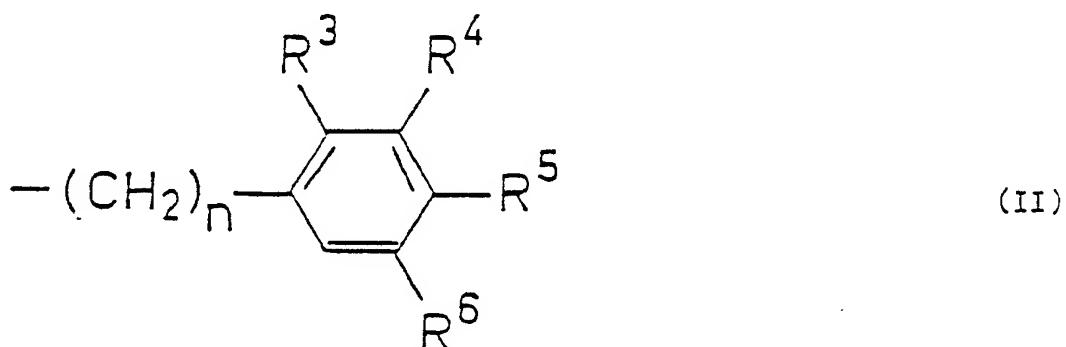
⑳ Erfinder: Konrad, Günther, Dr.
Feuerbachweg 12
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Lieske, Edgar
Hunsrückenstrasse 40
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: Möller, Hinrich, Dr.
Schumannstrasse 11
D-4019 Monheim(DE)

㉑ Oxidationshaarfärbemittel.

㉒ Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte mit üblichen Entwicklerkomponenten in einem kosmetischen Träger, die als Kupplerkomponenten Dihydroxybenzamide der allgemeinen Formel I



enthalten, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl-Gruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, Pyridyl-Gruppen oder Gruppen der Formel (II)



darstellen, wobei $n = 0 - 4$ ist und R^3-R^6 für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl-Gruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, für NR^7R^8 -Gruppen, mit R^7 und R^8 für Wasserstoff, oder Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, oder für die Carboxylgruppen stehen, wobei wenigstens zwei der Reste R^3-R^6 Wasserstoffatome sind und nicht mehr als ein Rest eine Carboxylgruppe ist, zeichnen sich durch eine hohe Licht- und Kaltwell-Echtheit der gebildeten Haarfärbstoffe und deren verbesserte Egalisierung, d. h. deren sehr gleichmäßige Verteilung auf dem Haar vom Haaransatz bis zur Haarspitze, aus.

Oxidationshaarfarbemittel mit neuen Kupplern

Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel auf der Basis von Oxidationsfarbstoffen. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt, die unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff Farbstoffe ausbilden. Als kosmetische Träger für die Oxidationsfarbstoffvorprodukte dienen Cremes, Emulsionen, Gele, Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle.

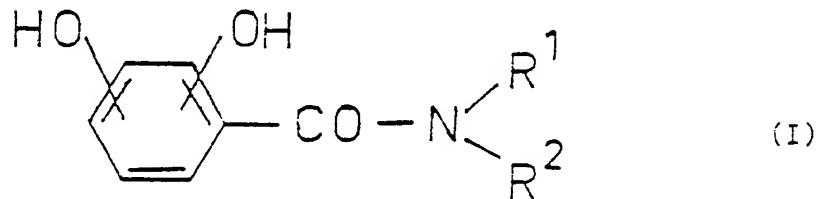
Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate und Tetraaminopyrimidine eingesetzt. Als Kupplersubstanzen werden beispielsweise m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet.

Gute Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben. Die damit erzeugten Färbungen müssen eine hohe Stabilität gegen Abrieb, Wärme, Licht und die bei der Dauerwellung des Haars verwendeten Chemikalien aufweisen. Schließlich sollen die Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte mit üblichen Entwicklerkomponenten in einem kosmetischen Träger, die als Kupplerkomponenten Dihydroxybenzamide der allgemeinen Formel (I)

25

30

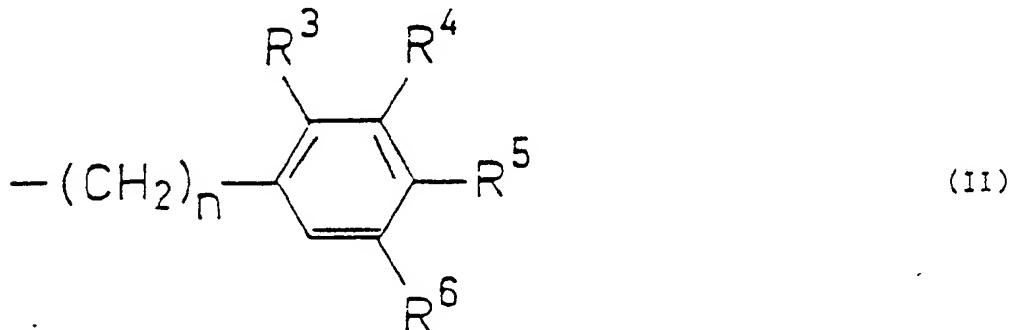


enthalten, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxylalkyl- oder Aminoalkyl-Gruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, Pyridyl-Gruppen, oder Gruppen der Formel (II)

40

45

50



darstellen, wobei n = 0 - 4 ist und R³-R⁶ für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxylalkyl- oder Aminoalkyl-Gruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, für NR⁷R⁸-Gruppen, mit R⁷ und R⁸ für Wasserstoff, oder Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxylalkyl oder

Aminoalkyl, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, oder für die Carboxylgruppe stehen, wobei wenigstens zwei der Reste R³-R⁶ Wasserstoffatome sind und nicht mehr als ein Rest eine Carboxylgruppe ist, diesen Anforderungen im hohen Maße genügen. Insbesondere zeichnen sich die gebildeten Haarfärbstoffe durch eine hohe Licht- und Kaltwell-Echtheit und durch eine verbesserte Egalisierung, d. h. eine sehr gleichmäßige Verteilung auf dem Haar von Haarsatz bis Haarspitze, aus.

Die erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten sind bereits in der Literatur, beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 27 10 653, der deutschen Auslegeschrift 10 64 074, der europäischen Patentanmeldung 161 655, der britischen Patentschrift 872 683, der französischen Patentschrift 1 571 198 und der belgischen Patentschrift 813 815 beschrieben. Sie sind prinzipiell durch Umsetzung von Dihydroxybenzoësäure, in Form des Säurechlorides, bei dem die Hydroxygruppen acetyliert sind, mit den entsprechenden Aminen herstellbar. Eine entsprechende Arbeitsvorschrift findet sich beispielsweise in der deutschen Auslegeschrift 10 64 074.

Von den durch Formel (I) beschriebenen Dihydroxybenzamiden sind die 2,4-Dihydroxybenzamide bevorzugt.

Es ist weiterhin bevorzugt, solche Dihydroxybenzamide der allgemeinen Struktur (I) zu verwenden, bei denen R¹ für ein Wasserstoffatom steht. Im Rahmen dieser genannten Substanzen ist es wiederum bevorzugt, solche Verbindungen einzusetzen, bei denen R² steht für Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Pyridyl-Gruppe, oder eine Gruppe der Formel (II), wobei R³-R⁶ stehen für Wasserstoff, Methoxygruppen, Aminogruppen, N,N-Dimethylaminogruppen oder die Carboxylgruppe, wobei wenigstens zwei der Gruppen R³-R⁶ Wasserstoffatome sind und nicht mehr als eine Gruppe eine Carboxylgruppe ist.

Die Dihydroxybenzamide werden in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln bevorzugt in freier Form eingesetzt; es können aber auch, wenn saure oder basische Gruppen enthalten sind, die entsprechenden Salze eingesetzt werden. Die Verbindungen mit einer -COOH-Gruppe können etwa in Form der Alkali- oder Ammoniumsalze, Verbindungen mit Amin-Gruppen beispielsweise auch in Form der Hydrochloride eingesetzt werden.

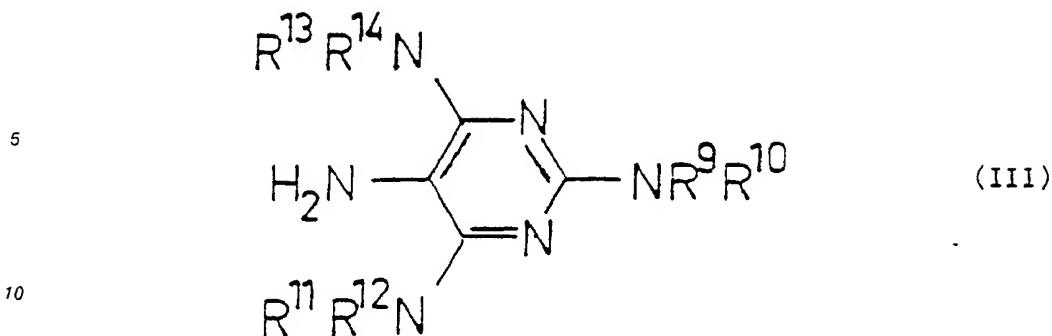
Besonders geeignete Kupplungskomponenten sind N-Phenyl-2,4-dihydroxybenzamid, N-(2'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(3'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(4'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(4'-Carboxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(2'-Pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(3'-Pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(3',5'-Dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(2'-Methoxy-5'-amino-phenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(4'-N,N-Dimethylamino)phenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-(4'-Hydroxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid, N-Methyl-2,4-dihydroxybenzamid, N-Benzyl-2,4-dihydroxybenzamid sowie das unsubstituierte 2,4-Dihydroxybenzamid.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können neben den Dihydroxybenzamiden der allgemeinen Formel (I) auch andere bekannte Kupplersubstanzen enthalten, die zur Modifizierung der Farbnuancen und zur Erzeugung natürlicher Farbtöne erforderlich sind. Solche üblichen Kupplerverbindungen sind z.B. andere m-Phenyldiamine, z.B. 2,4-Diaminophenyl-2-hydroxyethylether, oder N-(2,4-Dihydroxybenzyliden)-Aminoverbindungen, Phenole, Resorcine, m-Aminophenole, Naphthole oder Pyrazolone.

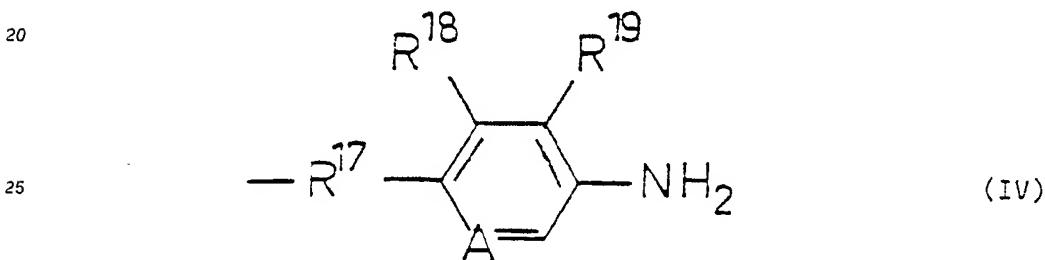
Gegebenenfalls können auch direktziehende Farbstoffe zusätzlich zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen eingesetzt werden. Solche direktziehenden Farbstoffe sind z.B. Nitrophenyldiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinonfarbstoffe oder Indophenole.

Als Entwicklersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln z.B. aromatische Amine mit einer oder mehreren weiteren NH₂-Gruppen, NHR-Gruppen oder NR₂-Gruppen, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen oder eine Hydroxylalkylgruppe oder eine Aminoalkylgruppe mit 2 - 4 C-Atomen darstellt, Aminophenole, Aminophenoether und/oder Diaminopyridinderivate verwendet werden. Solche Entwicklersubstanzen sind z.B. p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, N-Methyl-p-phenyldiamin, N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin, N-Hydroxyethyl-p-phenyldiamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)p-phenyldiamin, N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)p-phenyldiamin, N,N-Diethyl-2-methyl-p-phenyldiamin, 2-Chlor-p-phenyldiamin, 2,6-Dichlor-p-phenyldiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenyldiamin, 2-Methoxy-p-phenyldiamin, 2,5-Diaminoanisol, 6-Methoxy-3-methyl-p-phenyldiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenyldiamin, N-(2-Hydroxypropyl)-p-phenyldiamin, N-Butyl-N-sulfobutyl-p-phenylen diamin, N-(p-Aminophenyl)-N',N'-bis-(β -hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan oder deren Salze mit anorganischen oder organischen Säuren.

Besonders geeignete Entwicklersubstanzen für die erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten sind 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidine der allgemeinen Formel (III),



15 in der R⁹-R¹⁴ Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen, den Rest -(CH₂)_m-X, in dem m = 1-4 und X eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine -NR¹⁵R¹⁶-Gruppe, wobei R¹⁵ und R¹⁶ Wasserstoff oder Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen bedeuten können, oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest darstellt, oder unter der Bedingung, daß R¹¹-R¹⁴ Wasserstoffatome sind, -NR⁹R¹⁰ steht für eine Gruppe (IV),



30 in der R¹⁷ eine Gruppe -NH-(CH₂)_p-NH-, worin p = 2 - 4 ist, eine Gruppe -NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-NH- oder eine Gruppe



40 ist, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder eine Gruppe -OR²⁰ sind, worin R²⁰ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und A eine CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom ist, oder R⁹ und R¹⁰ und/oder R¹¹ und R¹² und/oder R¹³ und R¹⁴ mit dem jeweiligen Stickstoffatom einen heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen Ring mit einem oder zwei Stickstoffatomen oder einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom bilden können, sowie deren Salze mit anorganischen oder organischen Säuren.

45 Geeignete Substanzen aus dieser Verbindungsklasse sind z.B. 4,5-Diamino-2,6-bis-methylaminopyrimidin, 2,5-Diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-anilino-pyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-morpholino-pyrimidin und 2,4,5-Triamino-6-(2-hydroxyethyl)-aminopyrimidin.

50 Ganz besonders geeignet als Entwicklerkomponente ist das unsubstituierte 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin. Es ist nicht erforderlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sowie die sonst in den Haarfärbemitteln vorhandenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder direkt ziehenden Farbstoffe einheitliche chemische Verbindungen darstellen. Vielmehr können diese auch Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden Kuppler- oder Entwicklersubstanzen sein.

55 Zu den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden Verbindungen der Formel (I) und die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen bekannten Kupplersubstanzen im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen in einem Molverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt

fekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsprodukten mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in 5 einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z.B. Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z.B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, alpha-Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate,

10 Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren und Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäurealkanolamide sowie Verdickungsmittel wie z.B. Methyl- oder Hydroxyethylcellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfümöl und haarpflegende Zusätze, wie z.B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothenäure und Cholesterin.

15 Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 - 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 - 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt. Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in Mengen von 0,2 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 3 Gew.-% des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt. Der Gehalt an Dihydroxybenzamiden der Formel (I) kann in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln etwa 0,05 - 10 Millimol pro 100 g des 20 Haarfärbemittels betragen.

25 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung, z.B. als Creme, Gel oder Shampoo, im schwach sauren, neutralen oder alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von 6 - 10. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 °C und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

35

I. Herstellung von Dihydroxybenzamiden der Formel I

Aus Diacetoxibenzoësäure wurde durch Reaktion mit Phosphorpentachlorid Diacetoxbenzoylchlorid 40 hergestellt, das anschließend mit dem entsprechenden Amin umgesetzt wurde. Durch Verseifen mit Natronlauge erhielt man schließlich das gewünschte Dihydroxybenzamid.

In Tabelle 1 sind einige der nach diesem Verfahren hergestellten Produkte aufgeführt:

45

50

55

55 45 40 35 30 25 20 15 10 5

tabellle 1

eingesetztes
Amin

Dihydroxybenzamid
genäß Formel 1

		Schmelzpunkt (°C)
Anilin	N-Phenyl-2,4-dihydroxybenzamid · 0,5 H ₂ O	142
2-Methoxyanilin	N-(2'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · 2 H ₂ O	60 - 65
3-Methoxyanilin	N-(3'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · H ₂ O	115 - 120
4-Methoxyanilin	N-(4'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	209 - 210
4-Aminobenzoësäure	N-(4'-Carboxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · 0,5 H ₂ O	> 250
2-Aminopyridin	N-(2'-Pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamid · 1,5 H ₂ O	210 - 230
3-Aminopyridin	N-(3'-Pyridyl)-2,4-dihydroxybenzamid · 0,5 H ₂ O	> 250
2,5-Dimethoxyanilin	N-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · 2 H ₂ O	135 - 136
3,5-Dimethoxyanilin	N-(3',5'-Dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · 2,5 H ₂ O	165 - 166
2-Methoxy-5-aminonanilin	N-(2'-Methoxy-5'-amino-phenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · H ₂ O	230 - 235 (Z)
4-N,N-Dimethylaminoanilin	N-(4'-(N,N,-Dimethylamino)phenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · 3 H ₂ O	252 (Z)
4-Aminophenol	N-(4'-Hydroxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid · H ₂ O	228 - 230 (Z)
Methylanilin	N-Methyl-2,4-dihydroxybenzamid	188 - 190
Benzylanilin	N-Benzyl-2,4-dihydroxybenzamid · 0,5 H ₂ O	84 - 85

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Fortsetzung Tabelle 1

eingesetztes Amin	Dihydroxybenzamid	Schmelzpunkt (°C)
Anilin	N-Phenyl-3,5-dihydroxybenzamid	112 - 114
Anilin	N-Phenyl-2,5-dihydroxybenzamid • 0,5 H ₂ O	190 - 192
Anilin	N-Phenyl-2,6-dihydroxybenzamid	200 - 205
Ammoniak	2,4-Dihydroxybenzamid • 0,5 H ₂ O	220 (Z)
N-Methylanilin	N-Methyl-N-Phenyl-2,4-dihydroxybenzamid • H ₂ O	140 - 143
N-Methyl-4-methoxyanilin	N-Methyl-N-(4'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	148 - 150
3-Aminophenol	N-(3'-Hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamid • 0,5 H ₂ O	230 - 236 (Z)
4-Aminophenol	N-(4'-Hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamid	230 - 235 (Z)

II. Anwendungstechnische Prüfungen

5

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

10	Fettalkohol C ₁₂₋₁₄	10,0 g
	Fettalkohol C ₁₂₋₁₄ + 2 Ethylenoxid - sulfat, Na-Salz, 28%ig	25,0 g
	Wasser	60,0 g
	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	7,5 mMol
15	Kupplerkomponente	7,5 mMol
	Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0 g
	konzentrierte Ammoniak-Lösung	bis pH = 9,5
	Wasser	ad 100 g

20 Die Bestandteile wurden die Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

25 Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

30 Die Färbeccreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die mit den genannten Oxidationsfärbemittelvorprodukten erhaltenen

35 Farbnuancen der gefärbten Haarsträhne sind Tabelle 2 zu entnehmen.

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
5050
55Tabelle 2

Kupplerkomponente	Farbnuanc e
N-Phenyl-2,4-dihydroxybenzamid	violettblau
N-(2'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	violettblau
N-(3'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	dunkelrubin
N-(4'-Methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	blauviolett
N-(4'-Carboxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	rotbraun
N-(2'-Pirydy1)-2,4-dihydroxybenzamid	rotbraun
N-(3'-Pirydy1)-2,4-dihydroxybenzamid	rotbraun
N-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	blauviolett
N-(3',5'-Dimethoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	blauviolett
N-(2'-Methoxy-5'amino-phenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	schwarzviolett
N-(4'-(N,N-dimethylamino)phenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	violett
N-(4'-Hydroxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	blauviolett
N-Methyl-2,4-dihydroxybenzamid	rot
N-Benzyl-2,4-dihydroxybenzamid	violettblau
2,4-Dihydroxybenzamid	orangebraun
N-Methyl-N-Phenyl-2,4-dihydroxybenzamid	grauviolett

5
10
15
20
25
30
35
40
45

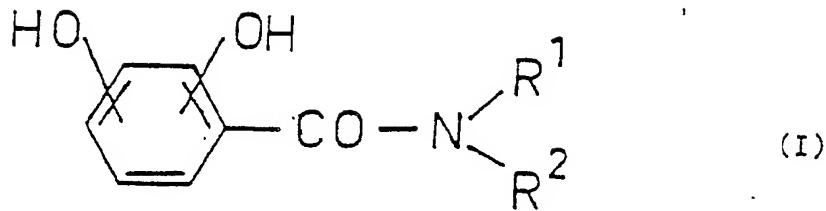
Fortsetzung Tabelle 2

Kupplerkomponente	Farbnuance
N-Methyl-N-(4'-methoxyphenyl)-2,4-dihydroxybenzamid	graurot
N-Phenyl-3,5-dihydroxybenzamid	violettblau
N-Phenyl-2,5-dihydroxybenzamid	violettblau
N-Phenyl-2,6-dihydroxybenzamid	braun*
N-(3'-Hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamid	braun
N-(4'-Hydroxyphenyl)-2,6-dihydroxybenzamid	braun

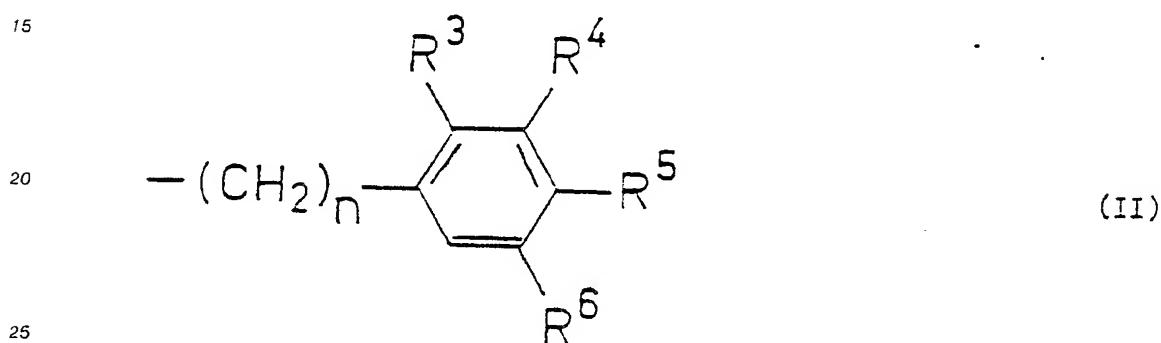
* = mit p-Toluylendiamin als Entwicklerkomponente

50 **Ansprüche**

55 1. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte mit üblichen Entwicklerkomponenten in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplerkomponenten Dihydroxybenzamide der allgemeinen Formel (I)



10 enthalten, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl-Gruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, Pyridyl-Gruppen oder Gruppen der Formel (II)



darstellen, wobei n = 0 - 4 ist und R³-R⁶ für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl-Gruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, für NR⁷R⁸-Gruppen, mit R⁷ und R⁸ für Wasserstoff, oder Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen, jeweils mit 2-4 Kohlenstoffatomen, oder für die Carboxylgruppe stehen, wobei wenigstens zwei der Reste R³-R⁶ Wasserstoffatome sind und nicht mehr als ein Rest eine Carboxylgruppe ist.

30 2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplerkomponenten Dihydroxybenzamide, entsprechend der allgemeinen Formel (I), enthalten, bei denen die Hydroxylgruppen in den Positionen 2 und 4 stehen.

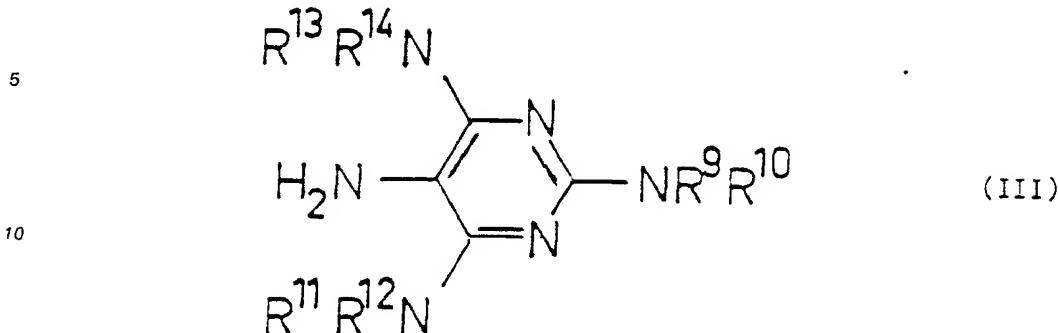
35 3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplerkomponenten Dihydroxybenzamide der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der R¹ Wasserstoff und R² Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Pyridyl-Gruppe oder eine Phenylgruppe der Formel (II) darstellen, wobei R³-R⁶ stehen für Wasserstoff, oder Methoxygruppen, Aminogruppen, N,N-Dimethylaminogruppen, oder die Carboxylgruppe unter der Bedingung, daß mindestens zwei dieser Gruppen R³-R⁶ Wasserstoffatome sind und das Molekül maximal eine Carboxylgruppe enthält.

40 4. Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Entwicklerkomponenten 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidine der allgemeinen Formel (III)

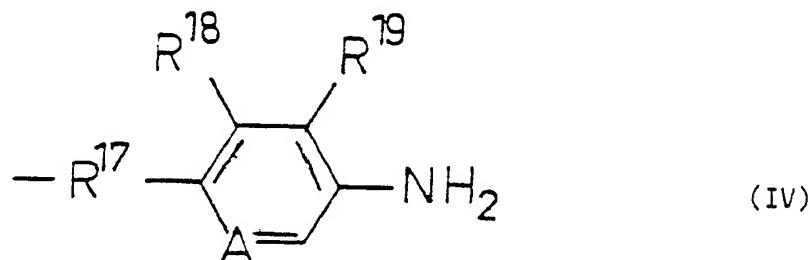
45

50

55

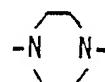


enthalten, in der R⁹-R¹⁴ Wasserstoff, einen Alkyrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen, den Rest -(CH₂)_m-X, in dem m = 1-4 und X eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine -NR¹⁵R¹⁶-Gruppe, wobei R¹⁵ und R¹⁶ Wasserstoff oder Alkyrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen bedeuten können, darstellt, oder unter der Bedingung, daß R¹¹-R¹⁴ Wasserstoffatome sind, -NR⁹R¹⁰ steht für eine Gruppe (IV)



in der R¹⁷ eine Gruppe -NH-(CH₂)_p-NH-, worin p = 2 - 4 ist, eine Gruppe -NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-NH- oder eine Gruppe

35



40 ist, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder eine Gruppe -OR²⁰ sind, worin R²⁰ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und A eine CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom ist, oder R⁹ und R¹⁰ und/oder R¹¹ und R¹² und/oder R¹³ und R¹⁴ mit dem jeweiligen Stickstoffatom einen heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen Ring mit einem oder zwei Stickstoffatomen oder einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom bilden können, und/oder deren Salze mit anorganischen oder organischen Säuren.

45 5. Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Entwicklerkomponente 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin enthalten.
 6. Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2-5 Gew.-%, insbesondere 1-3 Gew.-%, an Oxidationsfarbstoffvorprodukten enthalten.

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X, Y	DE-A-2 717 041 (HENKEL) * Insgesamt * ---	1-6	A 61 K 7/13
Y	EP-A-0 142 241 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.) * Ansprüche * ---	1-6	
Y	EP-A-0 250 723 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Anspruch 1 * ---	1-6	
A	EP-A-0 026 473 (WELLA) * Insgesamt * ---	1-6	
A, D	FR-A-2 353 600 (AMERICAN COLOR & CHEMICAL CORP.) * Anspruch 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			A 61 K C 07 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		06-10-1989	FISCHER J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		